

Koncentracija urana u tlu, vodi, povrću i biološkim uzorcima stanovnika područja pogođenih ratom u istočnoj Hrvatskoj*Uranium concentrations in soil, water, vegetables and biological samples of inhabitants of war affected areas in eastern Croatia***Miroslav Venus, Dinko Puntarić, Vlatka Gvozdić, Domagoj Vidosavljević, Lidija Bijelić, Ada Puntarić, Eda Puntarić, Mirjana Špehar, Tena Venus, Marina Vidosavljević***

Sažetak

Cilj studije bio je istražiti koncentracije urana u vodi, tlu, povrću, urinu, serumu i kosi na području istočne Hrvatske i pokušati objasniti moguće podrijetlo nađenog urana. Ukupno je prikupljeno 67 uzoraka vode, 17 uzoraka zemlje i 24 uzorka povrća s 5 lokacija u istočnoj Hrvatskoj, a od 389 stanovnika izuzeti su uzorci urina, seruma i kose te su analizirani metodom induktivno spregnute masene spektrometrije plazme (ICP-MS). Sve koncentracije urana u uzorcima vode bile su ispod preporučenih $30 \mu\text{g L}^{-1}$. U tlu su utvrđene vrlo niske koncentracije urana i relativno male varijacije između pojedinih lokacija, sve unutar do sada poznatih referentnih vrijednosti ($0,8\text{--}11 \text{ mg kg}^{-1}$). Medijana koncentracija urana u povrću bili su između $0,02$ i $3,36 \mu\text{g kg}^{-1}$, dok su se srednje vrijednosti kretale od $0,03$ do $14,86 \mu\text{g kg}^{-1}$, na što je utjecala jedna ekstremno visoka koncentracija na području Našice od $66,0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Utvrđene su velike razlike koncentracije urana u uzorcima urina, seruma i kose. Koncentracije urana u urinu i serumu kretale su se $0,00\text{--}0,89 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,00\text{--}9,39 \mu\text{g L}^{-1}$, a u kosi od $0,00\text{--}186,77 \mu\text{g g}^{-1}$. Koncentracije urana u 32% uzoraka urina, 48% uzoraka seruma i 5% uzoraka kose bile su više od referentnih vrijednosti. Klaster analizom uzoraka seruma izdvaja se klaster lokacije Čepin, a kod uzoraka kose lokacija Našice.

Na koncentracije urana posve sigurno nisu utjecala ratna zbivanja, ali izvore, mehanizme i načine unošenja urana u ljudski organizam, uz niske koncentracije u okolišu, potrebno je detaljnije istražiti.

Ključne riječi: uran, ICP-MS, okoliš, biomonitoring, istočna Hrvatska

Summary

The aim of the study was to investigate uranium concentrations in water, soil, vegetables, urine, serum and hair in the area of Eastern Croatia and try to explain the possible origins of uranium. In total, 67 water samples, 17 soil samples and 24 vegetable samples from 5 sites in Eastern Croatia were collected, and from 389 inhabitants were taken urine, serum and hair samples and were analyzed by inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS) method. All uranium concentrations in water samples were below the recommended $30 \mu\text{g L}^{-1}$. Very low uranium concentrations and relatively small variations between individual sites, all within the known reference values ($0.8\text{--}11 \text{ mg kg}^{-1}$), were found in soil. The median concentration of uranium in vegetables was between 0.02 and $3.36 \mu\text{g kg}^{-1}$, while the mean values ranged from 0.03 to $14.86 \mu\text{g kg}^{-1}$, which was influenced by an extremely high concentration in Našice of $66.0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Large differences in uranium concentration in urine, serum and hair samples were found. Urine and serum urine concentrations

* **Zavod za javno zdravstvo "Sveti Rok", Virovitičko-podravske županije** (prim. mr. sc. Miroslav Venus, dr. med.); **Hrvatsko katoličko Sveučilište Zagreb** (prof. dr. sc. Dinko Puntarić, dr. med.); **Sveučilište "Josipa Jurja Strossmayera" u Osijeku, Odjel za kemiju** (doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić, dipl. ing. kem.); **Medicinski fakultet Osijek** (doc. dr. sc. Domagoj Vidosavljević, dr. med.); **Zavod za medicinsku procjenu, profesionalnu rehabilitaciju i osobe s invaliditetom, Varaždin** (Lidija Bijelić, dr. med.); **Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb** (Ada Puntarić, prvostupnica nutricionizma); **Hrvatska agencija za zaštitu okoliša i prirode, Zagreb** (Eda Puntarić, mag. oecol.); **Zavod za javno zdravstvo "Sveti Rok", Virovitičko-podravske županije, Djelatnost za zdravstvenu ekologiju** (Mirjana Špehar, dipl. ing.); **Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb** (Tena Venus, studentica); **Opća bolnica Vinkovci** (Marina Vidosavljević, dr. med.)

Adresa za dopisivanje / Correspondence address: Prof. dr. sc. Dinko Puntarić, dr. med., Hrvatsko katoličko sveučilište, Ilica 242, 10000 Zagreb, Hrvatska; E-mail: dinko.puntaric2@gmail.com

Primljeno/Received 2018-04-19; Ispravljeno/Revised 2018-06-06; Prihvaćeno/Accepted 2018-06-12

ranged from 0.00-0.89 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0.00-9.39 $\mu\text{g L}^{-1}$, and in the hair of 0.00-186.77 $\mu\text{g g}^{-1}$. Urine concentrations in 32% urine samples, 48% serum samples, and 5% hair samples were more than the reference values. The cluster by serum sample analysis is clustered by the Čepin location, and in Našice's hair samples.

Certainly uranium concentrations were not influenced by warfare, but the sources, mechanisms and ways of uranium introduction into the human body, with low mechanical engineering, need to be further explored

Key words: uranium, ICP-MS, environment, biomonitoring, eastern Croatia

Med Jad 2019;49(1):15-24

Uvod

Rat u Hrvatskoj započeo je 1991. godine, napadom na Vukovar, a završio mirnom reintegracijom istočne Slavonije 1998. godine. Konačne ratne aktivnosti dogodile su se 1999. godine, kada su snage NATO-a bombardirale mostove preko Dunava koji povezuju istočnu Hrvatsku i Srbiju.¹⁻⁵ Prema dostupnim podacima tijekom rata korišteno je isključivo konvencionalno naoružanje, a glavna karakteristika bila je njegova neselektivna primjena.⁶⁻⁸ Posljedice na okoliš i ljudsko zdravlje, nisu dovoljno istražene, a još uvijek su prisutna brojna minska polja.⁹⁻¹²

Uran (uranij) je srebrno-bijeli metalni kemijski element, koji pripada skupini aktinida. Njegova gustoća je otprilike 70% veća od gustoće olova, ali nije tolika kao kod zlata ili volframa. Uran je slabo radioaktivan. Zbog svoje prisutnosti u tlu, stijenama, površinskim i podzemnim vodama, zraku, biljkama i životinjama, pojavljuje se u tragovima u hrani i pitkoj vodi, pa su ljudi neprekidno izloženi uranu. U komercijalne se svrhe dobiva iz ruda poput uranita. Od tri izotopa urana ^{234}U , ^{235}U i ^{238}U , najprisutniji prirodni izotop iz urana ^{238}U ima najdulji poluživot ($4,47 \times 10^9$ godina).¹³⁻¹⁵

U prirodi je uran u sekularnoj ravnoteži s kćerima lanca propadanja i zbog toga prirodni uran zajedno sa svojim kćerima daje 4-5 puta više raspada od čistog urana. Kada se uran izdvaja iz svojih ruda, lanac propadanja je razbijen. U usporedbi s prirodnim uranom, osiromašeni uran (engl. *Depleted Uranium-DU*) ima niže relativne koncentracije ^{234}U i ^{235}U , a time i nižu aktivnost. Iako je uran koji je oštećen zbog bioloških i kemijskih svojstava prirodnog urana, manje radioaktivan, i dalje je atraktivan za uporabu u vojsci.¹⁵ Pri visokoj udarnoj brzini, gustoća, tvrdoća i zapaljivost projektila omogućuje uništavanja snažno oklopljenih ciljeva.^{15,16} Većina mjesta korištenja osiromašenog urana za vrijeme bombardiranja NATO-a u Srbiji, Crnoj Gori i Bosni i Hercegovini, otkrivena su, a neka od njih i istražena.¹⁷⁻²⁰

Moguće posljedice korištenja osiromašenog urana za ljude i okoliš iz spomenutog razloga trebaju posebnu pozornost. U organizaciji Ujedinjenih naroda (UN) provedeno je istraživanje posvećeno istraživanju onečišćenja tla, zraka i vodotoka na području Novog

Sada, kao posljedice bombardiranja od strane zrakoplova NATO-a, što se moglo negativno reflektirati na stupanj onečišćenja okoliša i stanje zdravlja ljudi.²¹

U cijeloj regiji najdulje trajanje borbenih aktivnosti bilo je prisutno u Republici Hrvatskoj (1991.-1995.), ali sustavnog istraživanja koncentracije urana u okolišu Hrvatske nikada nije bilo. Pojedina istraživanja u Hrvatskoj i susjednim zemljama ukazuju na povišenu učestalost malignih bolesti u poslijeratnom razdoblju, a te su bolesti po autorima, barem dijelom vezane uz stres nastao ratnim stanjem, prisilnim odseljavanjem, neimaštinom i sl.²²⁻²⁴

Streljivo s osiromašenim uranom, kako je naglašeno, nije korišteno tijekom borbenih aktivnosti u Hrvatskoj ili bar za to nema dostupnih dokaza. Rezultati prethodnih istraživanja pokazali su da su u mnogim uzorcima kose koncentracije urana ispod nespecificirane granice od $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$, što ukazuje da nije bilo izloženosti uranu.^{10,25}

Međutim, zbog intenzivnog bombardiranja NATO-a u blizini Mađarske, ta zemlja koristila je uzorkivače zraka za procjenu količine osiromašenog urana u zraku u svom najbližem južnom dijelu granici s Hrvatskom. Iako u zraku nije otkriven osiromašeni uran, uočeno je povećanje sadržaja urana u prirodnom omjeru, kao komponenta normalnoga tla, prirodnoga plina itd., koji potječe iz dobro raspršene prašine (veličine $2,5 \mu\text{m}$), koja se emitira u atmosferu eksplozija tijekom bombardiranja. Osim toga, ovo opažanje podupire geografska distribucija i relativno brzi pad zagađenja nakon bombaških napada.^{26,27}

Osim toga, čovjek u okviru svojih profesionalnih aktivnosti poput rudarenja, proizvodnje i procesiranja urana, proizvodnje i korištenja nekih umjetnih gnojiva, rada u nuklearnim elektranama, ali i svakodnevnim navikama, poput pušenja, pijenja vode s prirodnih izvora i slično, može doći u kontakt s uranom i općenito radioaktivnim tvarima.^{28,29}

Cilj i svrha ovoga istraživanja bilo je utvrditi prisutnost urana u uzorcima vode, tla i povrća, te u biološkim uzorcima (urin, serum, kosa) s 5 lokacija u istočnoj Slavoniji. Četiri od njih (Vladislavci, Čepin, Dalj i Osijek) bile se mjesta intenzivnih ratnih zbivanja, a i blizu su granice sa Srbijom, osobito mjesto Dalj, dok je peta lokacija bila Našice, gdje borbenih djelovanja nije bilo, ali uz čiju se okolicu,

osobito područje Parka prirode Papuk, povezuju prirodni izvori urana.^{14,28,29}

Materijal i metode

Područje istraživanja obuhvatilo je istočni dio istočne Hrvatske koji se nalazi u aluvijalnim bazenima Save, Drave i Dunava. Uzeto je ukupno 67 uzoraka vode, 17 uzoraka zemlje i 24 uzorka zelja (*Brassica oleracea* var. *capitata*), a od 389 stanovnika s istog područja izuzeti su uzorci urina, seruma i kose. Uzorci su uzeti s pet lokacija: Vladislavci, Dalj, Čepin, Osijek i kao kontrolna lokacija Našice.

Istraživanja, uključujući ovo, u okviru Projekta MZOS provedena su u razdoblju od jeseni 2007. godine do kraja 2014. godine. Prilikom istraživanja poštivana su etička načela u skladu s preporukama Etičkih povjerenstva za istraživanja Medicinskih fakulteta u Zagrebu i Osijeku. Nakon upoznavanja s istraživanjem svaki ispitanik je svojevolumeno i bez prisile potpisao izjavu o pristanku sudjelovanja.

Analitički postupci

Uređaji koji se korišteni u analizi uzoraka:

- Analitička skala EP 214 O'Haus, New Jersey, 2005.
- Mikrovalna pećnica za snimanje uzorka Ethos D Microwave Labstation, Milestone, Brondby, 1996.
- Automatski uzorkivač AS 93 plus, Perkin Elmer, 2008.
- Maseni spektrometar s induktivno povezanom plazmom ICP-MS ELAN DRC Perkin Elmer SCIEX, 2008.

Reagensi korišteni u analizi uzoraka:

- aceton pro analiza, Kemika d.d. Zagreb
- deionizacijska voda, 27 MΩ, Milli-Q sustav, Millipore, SAD
- 65% dušična kiseline (HNO₃), Ultraapur, Merck KGaA, Darmstadt; Njemačka 2.3.

Upitnik

Sa svakim od ispitanika proveden je intervju s ciljanim upitnikom o elementarnim demografskim pokazateljima i njihovim navikama, kao i potencijalnoj izloženosti metalima i metaloidima u predratnim, ratnim i poslijeratnim razdobljima. Bilježeni su spol, dob i mjesto stanovanja, pušenje, konzumiranje alkohola i porijeklo pitke vode. Ispitanici su odgovorili na upitnik s 14 pitanja, od kojih su 12 s ponuđenim odgovorima za zaokruživanje i 2 s otvorenim tipom (dob i prethodne bolesti). Istraživani su mogući

mehanizmi metalnog opterećenja, izloženosti domicilima (život blizu mogućeg izvora opterećenja), moguća profesionalna izloženost metalima, pesticidima i fosilnim gorivima, kao i sudjelovanje u ratu.

Voda, tlo i biljke

Pojedinosti o uzorkovanju i analizi uzoraka vode, tla i povrća mogu se naći u našim prethodnim istraživanjima.^{12,30}

Biološki materijali (urin, serum, kosa)

Svaki od ispitanika dao je uzorak prvog jutarnjeg urina, koji je sakupljen u polietilenskim posudicama za urin (boce od 100 ml, Greiner Bio-One, Frickenhausen, Njemačka).

Uzorkovanje krvi: od svakog od ispitanika izvađena je jedna epruveta puna krvi iz koje je serum odijeljen centrifugiranjem. Uzorke krvi uzeo je laboratorijski tehničar iglama (Vacuette krvna igla, 38x0,9mm, Greiner Bio-One, Frickenhausen, Njemačka) i epruvetama (Vacuette serum gel Tube 3.5mL, Greiner Bio-One, Frickenhausen, Njemačka). Supernatant je dekantiran, a nakon toga su uzorci preneseni u cryo test cijevi (Cryotube, 3,8 ml, TPP, Švicarska) i pohranjeni na -300°C. Nakon odmrzavanja, u svakoj posudici s uzorkom dodano je 10 mL 1% HNO₃ na 0,5 mL uzorka (seruma ili urina). Posude korištene u analizi prethodno su isprane i uparene sedam dana u 10% HNO₃ i isprane deioniziranom vodom prije uporabe. Instrument (ICP-MS) uzimao je uzorke za analizu s automatskim uzorkivačem. Za sve uzorke korištene su nove posudice, najmanje 24 sata prije upotrebe napunjene otopinom HNO₃ (1% v / v) i još k tome i isprane tri puta s 5 mL iste otopine. Uzorak kose od 389 ispitanika uzet je iz zatiljka (oko 1 cm širine i duljine 3 cm) sa škarama od nehrđajućeg čelika i pohranjenim u polietilenskim vrećama. Uzorci kose isprani su u destiliranoj vodi, natopljeni jedan sat u acetonu, isprani deioniziranom vodom deset puta i osušeni na zraku na filter papiru tijekom 24 sata. Za svaku 0,1 g uzorka dodan je 1 ml 65% HNO₃. Nakon dva sata uzorak je stavljen u mikrovalnu pećnicu (Ethos D Microwave Labstation, Milestone, Brondby, 1996), grijan, ohlađen i razrijeđen do volumena od 12 ml i prenesen u automatsku kivetu (AS 93 plus, Perkin Elmer, 2008). Uvjeti rada u mikrovalnoj peći za spaljivanje uzoraka: 5 min. 250W; 5 minuta. 400 W; 5 minuta. 500W; 10 min. ventilacija. Nakon toga došlo je do postupka analize metodom masene spektrometrije s induktivno povezanom plazmom (ICP-MS, ELAN DRC-e, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA).

Uvjeti rada na ICP-MS-u: naponska snaga (RF) -1050W; argon > 99,99% (Messer, Sulzbach, Njemačka). Faze i brzina protjecanja kroz tzv. baklja: 1. faza protoka - tzv. protok plazme između vanjske i srednje brzine kolone 15,00 l / min. 2. faza protoka - tzv. pomoćni protok brzine plina 1,20 l / min. 3. faza protoka plinovitog argona - tzv. protoka nebulizatora kroz induksijski stupanj brzine 0,88 l / min.

Instrument je kalibriran nakon svakog 12. uzorka, s vanjskim standardom ("71 Element Element Multi-Element Standard Solution", Inorganic Ventures, USA) uz primjenu internih standarda s elementima Y, In, Tb i Bi (Anorganske Ventures, USA). Interkalibracija (međunarodna laboratorijska revizija) provedena je u suradnji s IFA Tulin (Odjel Sveučilišta prirodnih resursa i primijenjenih znanosti o životu, Beč, u suradnji s Tehničkim sveučilištem u Beču i Veterinarskim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu). Analitičke metode validirane su standardnim referentnim materijalima (ICP Multi Element Standard Solution X CertiPUR za Surface Water Testin, Merck, Njemačka) i standardnim uzorcima ("Trace Elements Urine Blank" i "Trace Elements Urine", SERO AS, Norveška). Poliatomske interferencije s elementima Fe, As, Cr uklonjene su u dinamičkoj reakcijskoj komori instrumenta s reaktivnim plinom metanom (CH₄).

Statistička analiza

Korištena je deskriptivna statistika, putem Statistica 7.0 programskog paketa Statsoft Inc. Tulsa, Oklahoma, USA a korišteni su i Kruskal Wallis test, te Klaster analiza. Dogovorena razina statističke značajnosti bila je $p < 0,05$.

Rezultati

Rezultati istraživanja prikazani su Tablicama 1-6 i Slikama 1-3.

Premda su u Dalju i Vladislavcima Kruskal Wallis testom utvrđene značajno više vrijednosti urana u vodi u odnosu na lokacije Čepin i Osijek ($p = 0,000342$; $p = 0,000827$; $p = 0,000001$; $p = 0,000004$), sve koncentracije urana u uzorcima vode sakupljene u svih pet područja bile su ispod privremene preporuke WHO od $30 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tablica 1).³¹

Jednako tako, u tlu su utvrđene vrlo niske koncentracije urana i relativno male varijacije između pojedinih lokacija ($0,54\text{--}1,09 \text{ mg kg}^{-1}$), sve unutar do sada poznatih referentnih vrijednosti ($0,8\text{--}11,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tablica 2).³² Medijani koncentracija urana u povrću bili su između $0,02$ i $3,36 \mu\text{g kg}^{-1}$, dok su se srednje vrijednosti kretale od $0,03$ do $14,86 \mu\text{g kg}^{-1}$, na što je utjecala jedna ekstremno visoka koncentracija na području Našica od $66,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Tablica 3).

Utvrđene su velike razlike koncentracije urana u uzorcima urina, seruma i kose. Koncentracija urana u urinu i serumu kretale su se $0,00\text{--}0,89 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,00\text{--}9,39 \mu\text{g L}^{-1}$, a u kosi od $0,00\text{--}186,77 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tablice 4-6) i bile su prosječno desetak i više puta više od referentnih vrijednosti, pri čemu su koncentracije urana u 32% uzoraka urina, 48% uzoraka seruma i 5% uzoraka kose bile više od referentnih vrijednosti iz prethodnih studija.³³⁻³⁷ Kruskal Wallis testom uzoraka urina nisu pronađene statistički značajne razlike između pet lokacija ($p = 0,6268$), kod seruma su pronađene statistički značajne razlike između uzoraka prikupljenih u Vladislavcima i uzoraka prikupljenih u Osijeku ($p = 0,000377$), dok su kod uzoraka kose utvrđene statistički značajne razlike između uzoraka prikupljenih u Vladislavcima i uzoraka prikupljenih na preostalim lokacijama ($p = 0,000000$).

Tablica 1. Koncentracija urana u uzorcima vode na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji
Table 1 Uranium concentration in water samples at 5 locations in Eastern Slavonia

Voda Water	Referentna vrijednost: $\leq 30 \mu\text{g L}^{-1(31)}$ Reference value: $\leq 30 \mu\text{g L}^{-1(31)}$					
Lokacije uzorkovanja Area	N	Aritmetička sredina Mean ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medijan Median ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Minimum Minimum ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Maksimum Maximum ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1. Vladislavci	16	3,140	2,670	< 0,001	9,02	2,720
2. Dalj	19	4,250	3,320	0,020	13,32	3,450
3. Čepin	12	0,001	0,040	< 0,001	0,01	0,003
4. Našice	8	0,190	0,200	0,140	0,30	0,050
5. Osijek	12	0,002	< 0,001	< 0,001	0,01	0,004

Tablica 2. Koncentracija urana u uzorcima tla na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji
 Table 2 Uranium concentration in soil samples at 5 locations in Eastern Slavonia

Tlo Soil		Referentne vrijednosti: 0,8-11,0 mg kg ⁻¹⁽³²⁾ Reference values: 0.8-11.0 mg kg ⁻¹⁽³²⁾				
Lokacije uzorkovanja Area	N	Aritmetička sredina Mean (mg kg ⁻¹)	Medijan Median (mg kg ⁻¹)	Minimum Minimum (mg kg ⁻¹)	Maksimum Maximum (mg kg ⁻¹)	SD (mg kg ⁻¹)
1. Vladislavci	4	0,80	0,73	0,64	1,09	0,20
2. Čepin	3	0,67	0,67	0,63	0,70	0,04
3. Dalj	3	0,67	0,77	0,48	0,77	0,17
4. Osijek	3	0,65	0,65	0,62	0,69	0,04
5. Našice	4	0,74	0,77	0,54	0,87	0,14

Tablica 3. Koncentracija urana u zelenom lisnatom povrću i samoniklom jestivom bilju na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji

Table 3 Uranium concentration in green leafy vegetables and self-propagating herb plants (cabbage and dandelion) at 5 locations in Eastern Slavonia

Povrće Vegetables		Referentne vrijednosti: ≤ 1-60 µg kg ⁻¹⁽³²⁾ Reference values: ≤ 1-60 µg kg ⁻¹⁽³²⁾				
Lokacije uzorkovanja Area	N	Aritmetička sredina Mean (µg kg ⁻¹)	Medijan Median (µg kg ⁻¹)	Minimum Minimum (µg kg ⁻¹)	Maksimum Maximum (µg kg ⁻¹)	SD (µg kg ⁻¹)
1. Vladislavci	6	1,50	0,88	0,04	3,87	1,430
2. Čepin	5	2,22	1,62	0,04	6,46	2,500
3. Dalj	4	3,35	3,36	2,46	4,20	0,830
4. Osijek	4	0,03	0,02	0,02	0,03	0,005
5. Našice	5	14,86	2,16	0,02	66,00	28,660

Tablica 4. Koncentracije urana u uzorcima urina kod 389 ispitanika na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji

Table 4 Uranium concentration in urine samples in 389 subjects at 5 sites in Eastern Slavonia

Urin Urine		Referentne vrijednosti: 0,012-0,016 µg L ⁻¹⁽³³⁻³⁷⁾ Reference value: 0.012-0.016 µg L ⁻¹⁽³³⁻³⁷⁾						
Lokacije uzorkovanja Area	N	Aritmetička sredina Mean (µg L ⁻¹)	Medijan Median (µg L ⁻¹)	Minimum Minimum (µg L ⁻¹)	Maksimum Maximum (µg L ⁻¹)	SD (µg L ⁻¹)	25% (µg L ⁻¹)	75% (µg L ⁻¹)
1. Vladislavci	88	0,04	< 0,02	< 0,02	0,89	0,10	< 0,02	0,03
2. Dalj	106	0,03	< 0,02	< 0,02	0,39	0,07	< 0,02	0,03
3. Čepin	51	0,04	< 0,02	< 0,02	0,41	0,09	< 0,02	0,04
4. Našice	80	0,05	< 0,02	< 0,02	0,55	0,11	< 0,02	0,05
5. Osijek	64	0,05	< 0,02	< 0,02	0,87	0,13	< 0,02	0,04

Tablica 5. Koncentracije urana u uzorcima seruma kod 389 ispitanika na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji
 Table 5 Uranium concentration in serum samples in 389 subjects at 5 sites in Eastern Slavonia

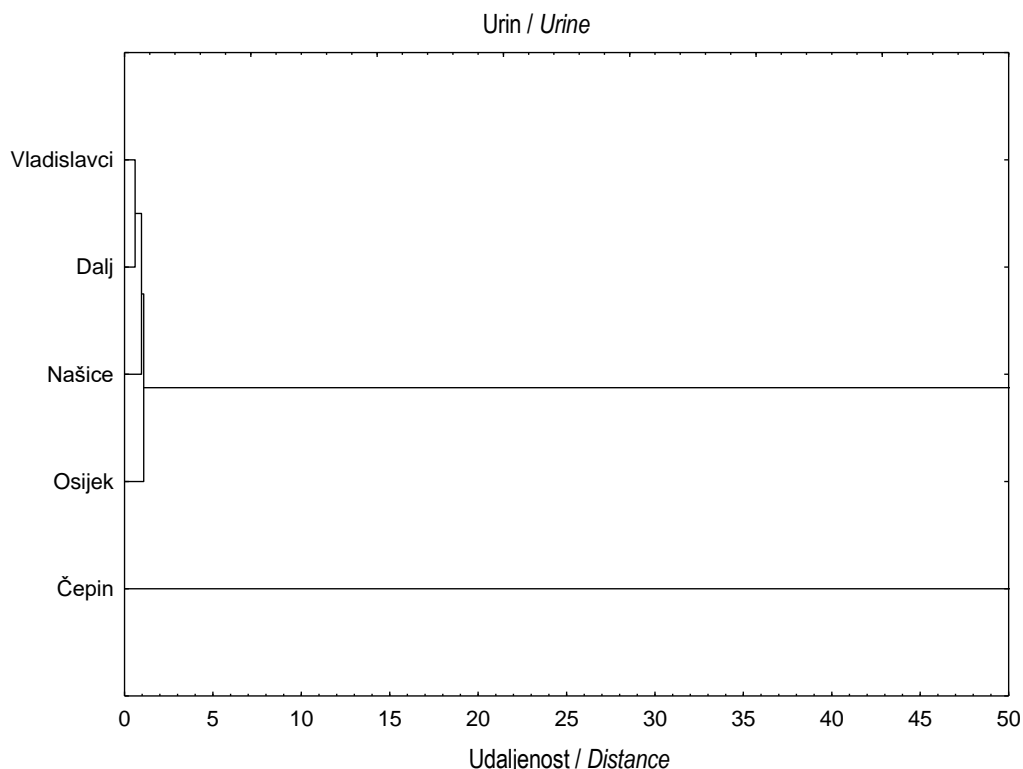
Serum <i>Serum</i>		Referentne vrijednosti: 0,014-0,015 $\mu\text{g L}^{-1(33-37)}$ Reference value: 0.014-0.015 $\mu\text{g L}^{-1(33-37)}$						
Lokacije uzorkovanja <i>Area</i>	N	Aritmetička sredina <i>Mean</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medijan <i>Median</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Minimum <i>Minimum</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Maksimum <i>Maximum</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	25% ($\mu\text{g L}^{-1}$)	75% ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1. Vladislavci	88	0,10	< 0,02	< 0,02	2,18	0,29	< 0,02	0,03
2. Dalj	106	0,54	< 0,02	< 0,02	8,30	1,26	< 0,02	0,54
3. Čepin	51	0,72	0,05	< 0,02	9,39	2,05	< 0,02	0,19
4. Našice	81	0,12	0,02	< 0,02	1,34	0,22	< 0,02	0,14
5. Osijek	64	0,26	0,09	< 0,02	4,32	0,68	< 0,02	0,25

Tablica 6. Koncentracije urana u uzorcima kose kod 389 ispitanika na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji
 Table 6 Uranium concentration in hair samples in 389 subjects at 5 sites in Eastern Slavonia

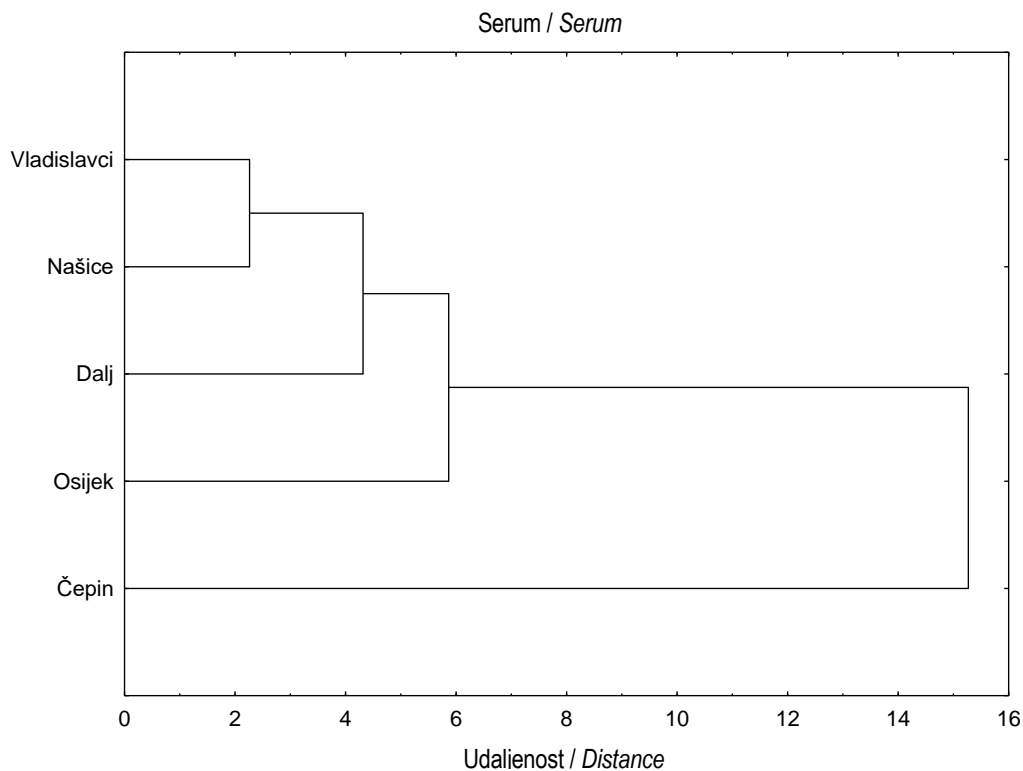
Kosa <i>Hair</i>		Referentne vrijednosti: 0,006-0,436 $\mu\text{g g}^{-1(33-37)}$ Reference value: 0.006-0.436 $\mu\text{g g}^{-1(33-37)}$						
Lokacije uzorkovanja <i>Area</i>	N	Aritmetička sredina <i>Mean</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Medijan <i>Median</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Minimum <i>Minimum</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Maksimum <i>Maximum</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	25% ($\mu\text{g g}^{-1}$)	75% ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1. Vladislavci	88	1,450	0,010	< 0,001	39,91	5,120	0,006	0,030
2. Dalj	106	0,003	0,001	< 0,001	0,03	0,005	< 0,001	0,004
3. Čepin	52	0,330	< 0,001	< 0,001	8,25	1,320	< 0,001	0,008
4. Našice	81	2,800	0,003	< 0,001	186,77	21,170	< 0,001	0,007
5. Osijek	64	0,005	0,002	< 0,001	0,03	0,006	< 0,001	0,009

Klaster analizom utvrđeno je da uzorci urina pokazuju više ujednačenih karakteristika u odnosu na sva analizirana područja (Slika 1). Kod uzoraka

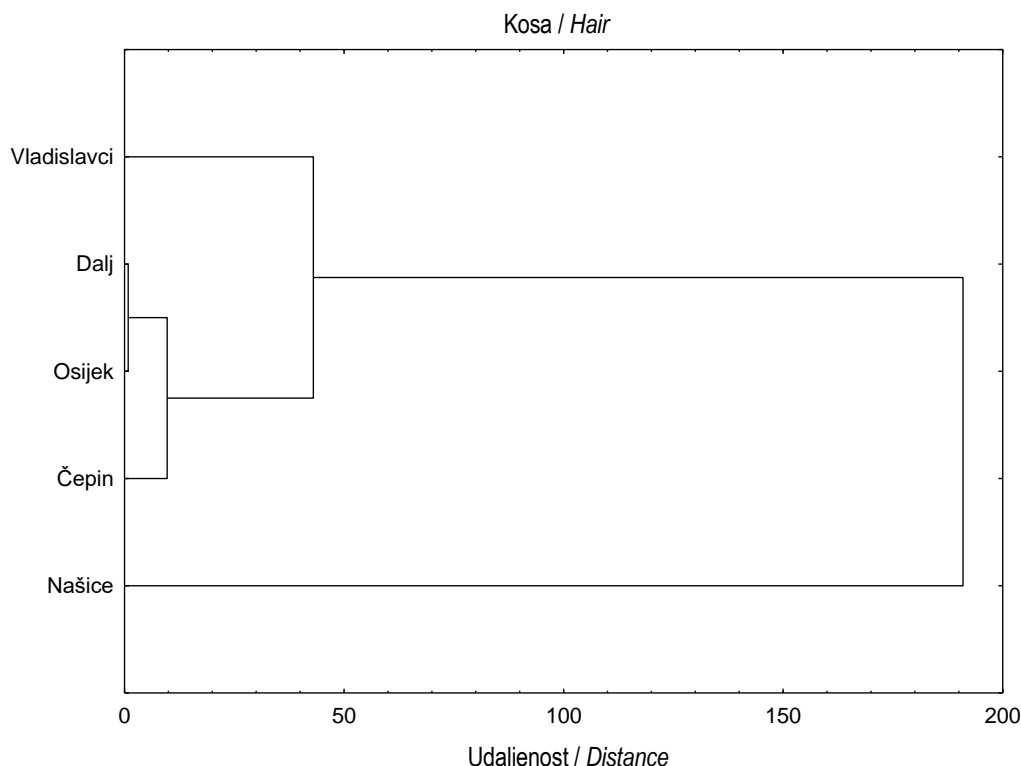
seruma izdvaja se klaster lokacije Čepin u odnosu na ostale lokacije (Slika 2), dok se kod uzoraka kose izdvaja lokacija Našice (Slika 3).



Slika 1. Klaster analiza uzoraka urina kod 389 ispitanika na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji
 Picture 1 Cluster analysis of urine samples in 389 subjects at 5 locations in Eastern Slavonia



Slika 2. Klaster analiza uzoraka seruma kod 389 ispitanika na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji
 Picture 2 Cluster analysis of serum sample analysis in 389 subjects at 5 locations in Eastern Slavonia



Slika 3. Klaster analiza uzoraka kose kod 389 ispitanika na 5 lokacija u istočnoj Slavoniji
 Picture 3 Cluster analysis of hair samples analysis in 389 subjects at 5 locations in Eastern Slavonia

Rasprava

Ovim istraživanjem pokušali smo potvrditi sve dosadašnje spoznaje kako je rat u Hrvatskoj vođen konvencionalnim naoružanjem, te da osiromašeni uran (DU) nije primjenjivan ni na koji način (od strane Hrvatske vojske sigurno nije, jer njime nije raspolagala).¹⁻⁸ S druge strane u našoj "blizini", u Srbiji, Bosni i Hercegovini i na Kosovu, NATO je prilikom bombardiranja 1999. godine koristio DU, pri čemu su sada već više-manje poznate sve lokacije, a neke od njih i istražene.¹⁷⁻²⁰ Također, Hrvatska je najdulje od svih zemalja bivše Jugoslavije bila izložena ratnim djelovanjima, a pojedina naselja u Hrvatskoj tek su duljinom mosta preko Dunava bila udaljena od lokacija bombardiranja u Srbiji. Mađari su u svojim južnim dijelovima najbližim mjestima bombardiranja u Srbiji postavili uzorkivače zraka za procjenu količine osiromašenog urana u zraku. Uočeno je povećanje sadržaja urana u prirodnom omjeru, kao komponenta normalnoga tla, prirodnoga plina itd., koji potječe iz dobro raspršene prašine (veličine 2,5 μm), a koja se emitira u atmosferu eksplozijom tijekom bombardiranja.^{26,27}

Kriterij za odabir lokacija uzorkovanja bila su nam područja intenzivnih borbenih djelovanja, a jednako

tako i neposredna blizina Srbije (lokacije Dalj, Vladislavci, Osijek i Čepin). Kao "kontrolna lokacija" odabrane su Našice, gdje, kao što je poznato nije bilo borbenih djelovanja, no čija okolica je poznata po prirodno prisutnim količinama urana, osobito na području Parka prirode Papuk.⁹

Uz sve to potrebno je znati da se uran zbog svoje prisutnosti u tlu, stijenama, površinskim i podzemnim vodama, zraku, biljkama i životinjama, pojavljuje u tragovima u hrani i pitkoj vodi, pa su ljudi neprekidno izloženi uranu, a većoj izloženosti pridonose neka zanimanja i navike.^{28,29}

Na tragu toga, analizirajući rezultate koncentracija urana u vodi, tlu i povrću (zelju), ustvrdili smo da je velika većina rezultata unutar dozvoljenih vrijednosti, preporuka i do sada utvrđenih referentnih vrijednosti,^{31,32} uz tek jednu ekstremno visoku vrijednost u povrću od 66,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, s područja Našica. Ako je ta vrijednost i točna, ona je konzistentna s dosadašnjim istraživanjima na području Parka prirode Papuk, gdje se na ponekim mjestima znaju naći uzorci okoliša s visokim vrijednostima urana, osobito kada su u pitanju minerali i rude, ali i neki vodotoci.^{9,38}

Potpuno oprečno tome su rezultati u biološkim uzorcima, gdje je nađena velika razlika koncentracije urana u uzorcima urina, seruma i kose, a prosječne

vrijednosti bile su deset pa i do 500 puta više od do sada poznatih referentnih vrijednosti za tu vrstu uzoraka. Budući da nismo anketama dobili nikakve uvjerljive podatke o tome da su ispitanici bili izloženi uranu po bilo kojoj poznatoj osnovi, za sada možemo tek špekulirati o čemu se zapravo radi.

Ukupno 32% uzoraka urina imalo je zabilježene srednje vrijednosti iznad referentnih, no te vrijednosti su maksimalno bile oko 5 puta više od referentnih ($0,89 \mu\text{g L}^{-1}$ u odnosu do $0,016 \mu\text{g L}^{-1}$), dok su svi medijani bili unutar poznatih referentnih vrijednosti ($< 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$). Ti rezultati slični su onima u Finskoj, kao i većini istraživanja u Europi.³⁹ Kod uzoraka seruma nađeno je čak 48% uzoraka iznad referentnih vrijednosti, pri čemu su prosječne srednje vrijednosti bile desetak puta više od referentnih ($0,10$ do $0,72 \mu\text{g L}^{-1}$), ali su i medijani na pojedinim lokacijama bili od 3 do 6 puta viši ($< 0,02$ do $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$), u odnosu na referentnih do $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$.³³⁻³⁷ Izdvajanje lokacije Čepin, kako najvišim srednjim vrijednostima, tako i Klaster analizom u odnosu na druge lokacije ne može se protumačiti ničim osim izloženosti u poljoprivredi i iz geoloških izvora općenito, a možda i potencijalnoj individualnoj izloženosti ispitanika uranu iz drugih, antropogenih izvora.

Premda je utvrđeno svega 5% uzoraka kose viših od referentnih vrijednosti iz prethodnih istraživanja, upravo ti rezultati svojim visokim vrijednostima (najviše vrijednosti čak i do $186,77 \mu\text{g g}^{-1}$ u odnosu na referentne vrijednosti do $0,436 \mu\text{g g}^{-1}$) predstavljaju nepoznanicu glede izvora, te načina izloženosti i unosu uranu. To su rezultati koji su i do četiri (4) puta viši od onih nađenih u Finskoj kod neizloženih stanovnika ($0,0005$ – $140 \mu\text{g g}^{-1}$), a koji su bili 3 do 15 puta viši od prosječnih vrijednosti u Europi.³⁹ Također, za usporedbu, naši rezultati uranu u kosi bili su i do 500 puta viši od onih kod ispitanika u Iraku i na Balkanu izravno izloženih DU putem bombardiranja od strane NATO-a.^{40,41} Kako se tom prilikom izdvaja lokacija Našice, otprije opisana kao područje prirodno prisutnog uranu s mjestimičnim prepoznatim i neprepoznatim lokalnim depozitima uranu, to je, čini se, jedino realno uporište traženja odgovora o višim srednjim vrijednostima i nekoliko ekstremno visokih rezultata.

Zaključak

Sumirano, nema nikakvih naznaka o korištenju ili posljedicama korištenja osiromašenog uranu u Hrvatskoj, usprkos njegovoj upotrebi u vojne svrhe u bliskim susjednim područjima, osobito u Srbiji. To potvrđuju niske i vrlo niske koncentracije uranu u vodi, tlu i povrću. S druge strane utvrđene su visoke i vrlo

visoke koncentracije uranu u serumu i osobito u kosi. Jedina za sada moguća pojašnjenja vezana su uz prirodno prisutan uran u zemlji i stijenama, osobito u okolini Našica, te za sada nedokazanu individualnu izloženost kroz profesionalnu i druge oblike izloženosti, te osobne navike koje su poput pušenja tomu mogle pridonijeti. U svakom slučaju potrebna su daljnja istraživanja na većem broju ispitanika i na drugim područjima Hrvatske.

Literatura

1. Butković-Soldo S, Brkić K, Puntarić D, Petrovicki Ž. Medical corps support to brigade actions during an attack including river crossing. *Mil Med.* 1995;160:408-11.
2. Puntarić D, Brkić K. Formation and organization of military medical service at the East Slavonia front in the 1991/92 war in Croatia. *Mil Med.* 1995;160:412-6.
3. Soldo S, Puntarić D, Petrovicki Ž, Prgomet D. Injuries caused by antipersonnel mines in Croatian army soldiers on the East Slavonia front during the 1991-1992 War in Croatia. *Mil Med.* 1999;164:141-4.
4. Puntarić D, Soldo S, Prgomet D, Vodopija R. Type, severity, location, and timing of battle casualties in a Croatian army brigade during an offensive action in 1992. *Croatian Med J.* 1999;40:88-92.
5. Puntarić D, Heim I. Morbidity of Croatian army soldiers in the Osijek military district in the period July 1, 1991 - September 1, 1993. *Croatian Med J.* 1995;36:55-60.
6. Tanner M. Croatia - A nation forged in war. New Haven/ London: Yale University Press, 1997.
7. Domazet Lošo D. Hrvatski Domovinski rat 1991.-1995.: strateški pogled. Zagreb: Udruga Hrvatski Identitet i prosperitet; Sinj: Matica Hrvatska, Ogranak, 2010.
8. Marčić M, Marušić A. The civilian massacre in Dalj on 1 August, 1991. *Liječ Vjesn.* 1991;113:202-5.
9. Puntarić D, Krajcar D, Bošnjak J, et al. Sanitation of the liberated territories in Croatia after the Storm campaign - an example of the Lika-Senj County. *Mil Med.* 1997;162:333-7.
10. Jergović M, Miškulin M, Puntarić D, Gmajnić R, Milas J, Sipos L. Cross-sectional biomonitoring in adult populations in post-war eastern Croatia: differences between areas of moderate and heavy combat. *Croat Med J.* 2010;51:451-60.
11. Vidosavljević D, Puntarić D, Gvozdić V, et al. Soil contamination as a possible long-term consequence of war in Croatia. *Acta Agric Scand-Soil&Plant Science.* 2013;63:322-9.
12. Vidosavljević D, Puntarić D, Gvozdić V, et al. Trace metals in the environment and population as possible long-term consequence of war in Osijek-Baranja County, Croatia. *Coll Antropoll.* 2014;38:925-32.

13. Finch R, Murakami T. Systematics and paragenesis of uranium minerals. In: *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment* (P.C. Burns & R. Finch, eds.). Rev Mineral. 1999;38:91-180.
14. Jurković I. Metalogenija južne Tisije – Moslavačka gora, Psunj, Papuk, Krndija. *Mining-Geological-Petroleum Engineering Bulletin*. 2003;15:1-15.
15. Duraković A. Medical effects of internal contamination with uranium. *Croat Med J*. 1999;40:49-66.
16. Duraković A. On depleted uranium: gulf war and Balkan syndrome. *Croat Med J*. 2001;42:130-4.
17. Loppi S, Di Lella LA, Frati L, Protano G, Pirintsos SA, Riccobono F. Lichens as biomonitors of depleted uranium in Kosovo. *J Atmos Chem*. 2004;49:437-45.
18. Tokonami S, Janik M, Chen J, Sorimachi A, Istikawa T. International symposium on the natural radiation exposures and low-dose radiation epidemiological studies. *Radiat Prot Dosimetry*. 2012;152:1.
19. Sahoo SK, Žunić ZS, Kritsanuwat R, et al. Distribution of uranium, thorium and some stable trace and toxic elements in human hair and nails in Niška Banja Town a high natural background radiation area of Serbia (Balkan Region, South-East Europe). *J Environ Radioact*. 2015;145:66-77.
20. Sarap NB, Janković MM, Todorović DJ, Nikolić JD, Kovačević MS. Environmental radioactivity in southern Serbia at locations where depleted uranium was used. *Arh Hig Rada Toksikol*. 2014;65:189-97.
21. Bennet J, ur. From conflict to sustainable development: Assessment of environmental hot spots in Serbia and Montenegro. *United Nations Environment Programme*; 2004, p.4-75.
22. Ebling B, Kovačić L, Ebling Z, et al. Present state and possibilities for improvement of cancer prevention and early detection in the Osijek Baranya county. *Coll Antropol*. 2005;29:169-78.
23. Obralić N, Gavrankapetanović F, Dizdarević Z, et al. The number of malignant neoplasm in Sarajevo region during the period 1998-2002. *Med Arh*. 2004;58:275-8.
24. Petrović B, Kocić B, Filipović S, Rančić N, Filipović A. Epidemiology of breast cancer in the city of Niš, Serbia. *J BUON*. 2003;8:147-50.
25. Ćurković M, Sipos L, Puntarić D, Ćurković KD, Pivac N, Kralik K. Detection of thallium and uranium in well water and biological specimens of an eastern Croatian population. *Arh Hig Rada Toksikol*. 2013;64:385-94.
26. Kerekes A, Capote-Cuellar A, Köteles GJ. Did NATO attacks in Yugoslavia cause detectable environmental effect in Hungary? *Health Phys*. 2001;80:177-8.
27. Bleise A, Danesi PR, Burkart W. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *J Environ Radioact*. 2003;64:93-112.
28. Závodská L, Kosorínová E, Ščerbáková L, Lesný J. Environmental chemistry of uranium. *HEJ Manuscript no: ENV-081221-A*, 2008:1-19.
29. Tidd MJ. The big idea: polonium, radon and cigarettes. *J R Soc Med*. 2008;101:156-7.
30. Gvozdić V, Brana J, Orešković K, et al. Analysis and assessment of available water sources in eastern Croatia. *Rev Roum Chim*. 2015;60:935-41.
31. WHO Guideliness for Drinking-water-Quality; 2011.
32. Kabata Pendias A. *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th ed. Boca Rata: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2011.
33. Rodushkin I, Ödman F, Branth S. Multielement analysis of whole blood by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal Chem*. 1999;364:338-346.
34. Rodushkin I, Ödman F. Application of inductively coupled plasma sector field mass spectrometry for elemental analysis of urine. *J Trace Elem Med Biol*. 2001;14:241-7.
35. Rodushkin I, Axelsson MD. Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden. *Sci Tot Environ*. 2000;262:21-36.
36. Rodushkin I, Ödman F, Olofsson R, et al. Multi-element analysis of body fluids by double-focusing ICP-MS. *Recent Res Devel. Pure Appl Chem*. 2001; 5:51-6.
37. Rodushkin I, Engstrom, E, Stenberg, A, Baxter, DC. Determination of low-abundance elements at ultra-trace levels in urine and serum by inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem*. 2004;380:247-57.
38. Šćavničar S, Bermanec V, Kniewald G, Barišić D, Oreščanin V. *Uranium Minerals in the Radlovac Series. Metasediments at Mt. Papuk, Croatia. Geologica Croatica*. 2007;60:165-71.
39. Muikku M, Puhakainen M, Heikkinen T, Ilus T. The mean concentration of uranium in drinking water, urine, and hair of the occupationally unexposed Finnish working population. *Health Phys*. 2009;96: 646-54.
40. Alaani S, Tafash M, Busby C, Hamdan M, Blaurock-Busch E. Uranium and other contaminants in hair from the parents of children with congenital anomalies in Fallujah, Iraq. *Confl Health*. 2011;5:15.
41. Zunic ZS, Tokonami S, Mishra S, Arae H, Kritsanuwat R, Sahoo SK. Distribution of uranium and some selected trace metals in human scalp hair from Balkans. *Radiat Prot Dosimetry*. 2012;152:220-3.